

## RECORDING MATERIAL

**Patent number:** JP10193789  
**Publication date:** 1998-07-28  
**Inventor:** HOSOI NORIYUKI; AONO TOSHIAKI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- international: **B41M5/26; C01B33/42; B41M5/26; C01B33/00;** (IPC1-7): B41M5/26; C01B33/42  
- european:  
**Application number:** JP19970002235 19970109  
**Priority number(s):** JP19970002235 19970109

**Report a data error here**

### Abstract of **JP10193789**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a recording material for thermal recording or thermal development which shows an extremely small difference in the penetrating density even for a change in humidity, and is almost free from a blocking phenomenon and free from an image transfer during storage and hardly develops a load mark or a flaw attributed to a thermal head. **SOLUTION:** This recording material consists of at least, one recording layer for thermal recording or thermal development, an intermediate layer and a protecting layer laminated sequentially on one of the faces of a support. In this case, the intermediate layer contains an inorganic laminar compound. The aspect ratio of the inorganic laminar compound is 20 or more, preferably 100 or more and especially, more favorably 200 or more. The inorganic laminar compound is preferably mica, especially more preferably a swelling fluorine synthetic mica.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-193789

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

C 0 1 B 33/42

C 0 1 B 33/42

B 4 1 M 5/18

E

1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-2235

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月9日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 細井 憲行

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 記録材料

(57) 【要約】

【課題】 湿度の変化に対しても、透過濃度差が極めて少なく、ブロッキングが生じにくく、保存時の画像の転写がなく、サーマルヘッドによる荷重跡や傷等が生じにくい熱記録用又は熱現像用の記録材料の提供。

【解決手段】 支持体の片面に熱記録又は熱現像し得る少なくとも1層の記録層及び中間層、保護層を順次積層した記録材料において、該中間層に無機質の層状化合物を含有する。無機質の層状化合物のアスペクト比は20以上、好ましくは100以上であり、特に好ましくは、200以上である。無機質の層状化合物は、雲母が好ましく、特に好ましくは膨潤性のフッ素系合成雲母である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の片面に熱記録又は熱現像し得る少なくとも 1 層の記録層及び中間層、保護層を順次積層した記録材料において、該中間層に無機質の層状化合物を含有することを特徴とする記録材料。

【請求項 2】 無機質の層状化合物のアスペクト比が 20 以上である請求項 1 に記載の記録材料。

【請求項 3】 無機質の層状化合物のアスペクト比が 100 以上である請求項 2 に記載の記録材料。

【請求項 4】 無機質の層状化合物のアスペクト比が 200 以上である請求項 3 に記載の記録材料。

【請求項 5】 無機質の層状化合物が、雲母である請求項 1 に記載の記録材料。

【請求項 6】 雲母が、膨潤性のフッ素系合成雲母である請求項 5 に記載の記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は記録材料に関し、特にサーマルヘッドで記録し、透過で観察する場合に安定して高画質を得ることができる感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 感熱記録方法は、(1) 現像が不要である、(2) 支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3) 取扱いが容易である、(4) 発色濃度が高い、(5) 記録装置が簡単で安価である、(6) 記録時の騒音が無い等の利点があるためファクシミリやプリンターの分野、POS 等のラベル分野等に用途が拡大している。このため感熱記録材料に対する要求も多様化し、多色記録できるものやオーバーヘッドプロジェクター用の透明な感熱記録材料も開発されてきている（例えば特開昭 63-46084 号）。

【0003】 また、近年における超音波スキャナー、CT スキャナー等の医療用機器の電子化に伴い、これらのデジタル画像を直接記録できる透明な感熱記録材料も開発されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらの記録材料においては、外気環境変化、特に湿度の変化によって感度に変化し、透過濃度差が生じることがあり、また、表面のベタツキが生じ、保存時に画像が他の記録材料側に転写する結果、所望の画像を得られないことがある。さらに、保存時に記録材料に荷重がかかると記録材料に荷重跡が発生したり、サーマルヘッドによる画像形成の際には、記録材料の表面に傷が生じる等の問題があった。

【0005】 本発明の目的は、湿度の変化等による感度の変化が極めて少なく安定した画像を維持できると共に、保存時に荷重跡や記録材料表面にサーマルヘッドによる傷が生じにくい記録材料を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記した目的を達成する

ために、本発明の記録材料は、支持体の片面に熱記録又は熱現像し得る少なくとも 1 層の記録層及び中間層、保護層を順次積層した記録材料において、該中間層に無機質の層状化合物を含有することを特徴とするものである。

【0007】 中間層に含有される無機質の層状化合物は、雲母が好ましく、特に好ましくは、膨潤性のフッ素系合成雲母であり、そのアスペクト比が 20 以上、好ましくは 100 以上、特に好ましくは 200 以上である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明における支持体は、特に限定されるものではなく、紙、合成紙、ポリマー樹脂フィルム等が用いられるが、ポリマー樹脂フィルムの場合、実質的に透明であれば何ら制限されるものではないが、ヘイズ値 (%) = (拡散透過率 / 全光透過率) × 100 上記式で表されるヘイズ値が 40 % 以下のポリマー樹脂フィルムが好ましく、さらに好ましくはヘイズが 20 % 以下、さらに好ましくは 10 % 以下のポリマー樹脂フィルムである。

【0009】 また、本発明においては、支持体は JIS-Z8701 記載の方法により規定された色度座標上の、A (x=0.2805, y=0.3005)、B (x=0.2820, y=0.2970)、C (x=0.2885, y=0.3015)、D (x=0.2870, y=0.3040) の 4 点で形成される四角形の領域内に着色した透明なポリマー樹脂が好ましい。

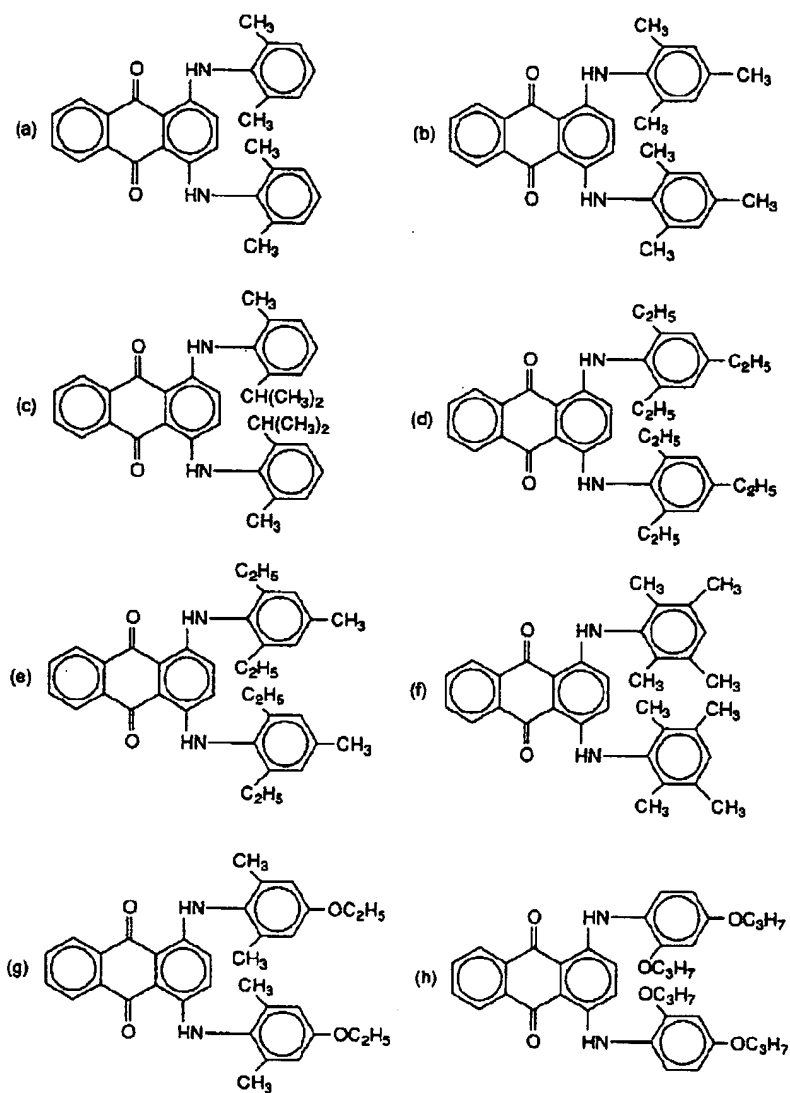
【0010】 透明なポリマー樹脂を着色させる方法としては、透明なシート材料、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等の樹脂フィルムを成形前に樹脂に青色染料を混練してフィルムを成形する方法、青色染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製しこれを透明無色な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えばグラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法などによって塗布、乾燥する方法などが挙げられる。なかでも青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0011】 着色に使用する染料としては、特に制限がないが、一般に青色または青紫色に着色されたレントゲン写真フィルム支持体に使用される染料が好ましい。このような染料としては、特公昭 47-8734 号、特公昭 47-30294 号、特公昭 51-25335 号、等に記載の染料を挙げることができる。染料は単独あるいは混合して使用することができる。このような青色または青紫色染料の例として以下の構造式で示される化合物

を挙げることができる。

【0012】

【化1】



【0013】

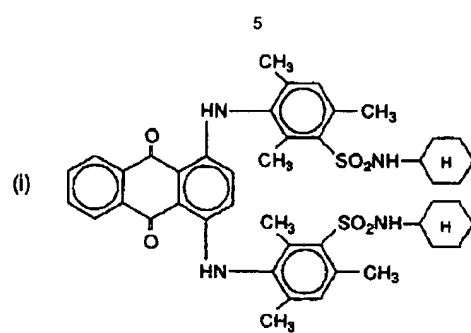
【化2】

(4)

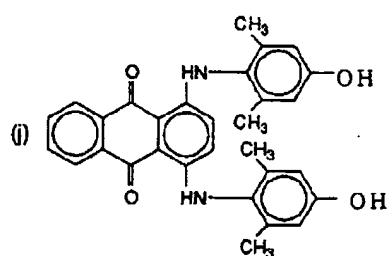
特開平 10-193789

6

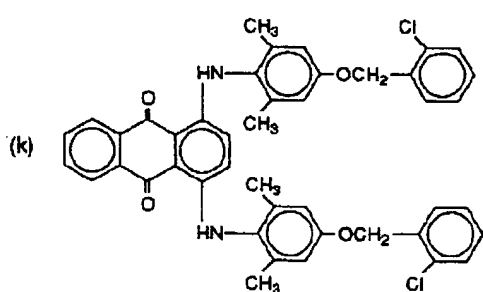
【0014】  
【化3】



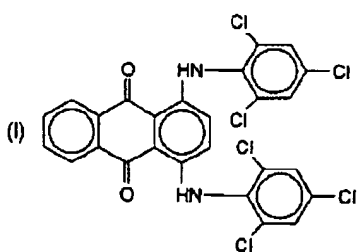
10



20

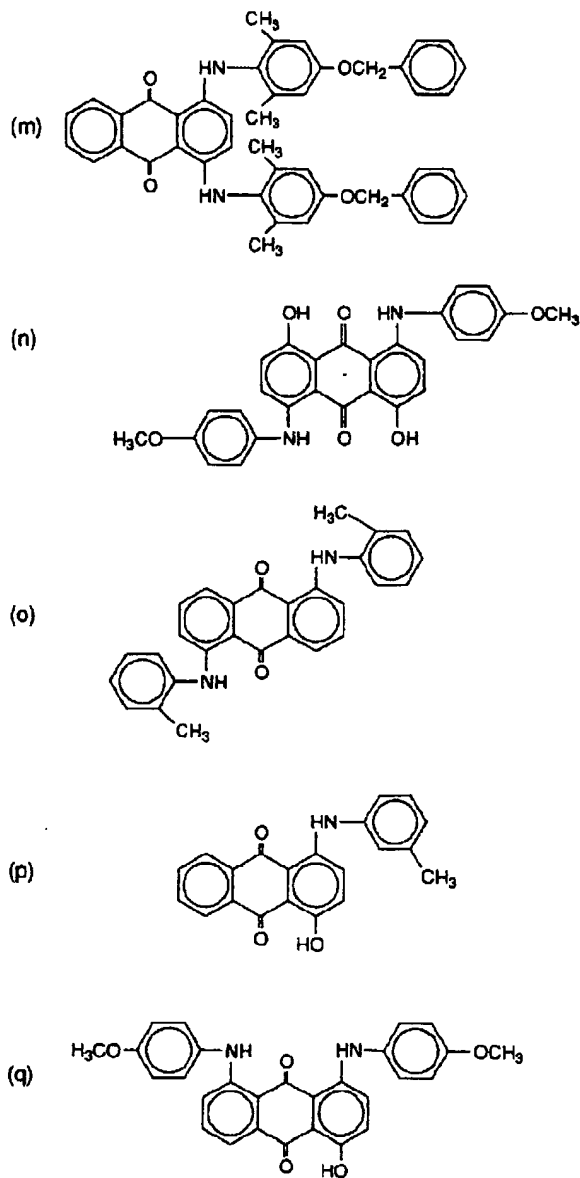


30



40

50



【0015】本発明において、着色に使用する上記染料の種類や添加量を調整して支持体をJIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標上の、A ( $x=0.2805$ ,  $y=0.3005$ )、B ( $x=0.2820$ ,  $y=0.2970$ )、C ( $x=0.2885$ ,  $y=0.3015$ )、D ( $x=0.2870$ ,  $y=0.3040$ )の4点で形成される四角形の領域内に着色するのが好ましい。着色がxを横軸に、yを縦軸にとった色度座標上で点Aと点Dを結ぶ直線よりも上の領域になると緑がかった青色となり好ましくない。また同じく点Bと点Cを結ぶ直線よりも下側の領域になると赤みが増して好ましくない。さらに点Dと点Cを結ぶ直線よりも右側の領域になると黄色みが増し、特にハイライト部分の画像観察を行なううえで好ましくない。支持体の厚さに

は特に制限がないが、一般に25~200ミクロンの厚さを有するものが好ましい。

【0016】本発明においては、感熱記録層と反対の面の入射光角 $20^\circ$ で測定した光沢度を50%以下、特に好ましくは30%以下にする目的で、光反射層防止を設けることもできる。光反射防止層は、高分子バインダーおよび微粒子状物質を含有する。

【0017】高分子バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、変性ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタ

アクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等が挙げられる。微粒子状物質は、支持体表面で反射して画像を見にくくする波長範囲の光の反射を防止し光沢が少ない良好な記録画像を得るためには入射光角  $20^\circ$  で測定した光沢度が  $50\%$  以下、特に好ましくは  $30\%$  以下になるように適切な微粒子を選択することが可能である。なかでも特に画質を劣化させず光沢が調整できるという観点で粒径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の微粒子状物質が好ましく、特に  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の微粒子状物質が好ましい。

【0018】このような微粒子状物質の具体例としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られるでんぷん等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、塩化ビニル及び酢酸ビニルの共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スメクタイト粘土、水酸化アルミ、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等を挙げることができる。これらの微粒子状物質は 2 種以上併用してもよい。また感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点からは、屈折率が  $1.45 \sim 1.75$  の微粒子状物質が好ましい。

【0019】微粒子状物質は光反射層の高分子バインダーに対し、 $0.5 \sim 10$  重量% の範囲で、更に好ましくは  $1 \sim 5$  重量% の範囲で使用される。 $0.5$  重量% 未満では光反射の効果が不十分であり、 $10$  重量% を越えると光沢は少なくなるが、画像が薄ボケて不鮮明になるので好ましくない。

【0020】本発明においては、常温において互いに隔離されている発色剤と顕色剤とを加熱することにより互いに接触させて発色させることにより画像を記録する。発色剤および顕色剤としては、発色前は各々実質的に無色であるが、互いに接触することにより発色反応を起こす成分であり、これらの組合せとしては下記（ア）～（ス）のようなものを挙げることができる。

【0021】（ア）光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せ。

（イ）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組合せ。

（ウ）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンのような還元剤との組合せ。

（エ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄のような長鎖脂肪酸塩と没食子酸、サリチル酸アンモニウムのようなフェノール類との組合せ。

（オ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸などのニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウムのようなアルカリ土類金属硫化物との組合

せ、または前記有機酸重金属塩と、 $s$ -ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤との組合せ。

【0022】（カ）硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の（重）金属硫酸塩と  $\text{Na}$ -テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物との組合せ。

（キ）ステアリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と 3, 4-ジヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

（ク）シュウ酸銀、シュウ酸水銀のような有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

（ケ）ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

（コ）カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛のような有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、 $N$ -ドデシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体との組合せ。

【0023】（サ）ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅のような高級脂肪酸重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

（シ）レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。

（ス）ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【0024】これらのなかでも、本発明においては

（ア）の光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組合せ、

（イ）の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組合せ、（ウ）の有機金属塩と還元剤の組合せが好ましく、特に（ア）及び（イ）の場合が好ましい。電子供与性染料前駆体（発色剤）と酸性物質（顕色剤）の組合せまたはジアゾ化合物（発色剤）とカップリング化合物（顕色剤）の組合せを用いることが好ましく、特に画像鮮明性の観点からは前者の組合せを採用することが好ましい。

【0025】本発明で使用する電子供与性無色染料は実質的に無色であるものであれば特に限定されるものではないが、電子供与性を有するものであって、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環もしくは開裂する略無色の化合物が好ましい。

【0026】発色剤の例としては、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物が

ある。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23, 024号、米国特許明細書第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 116号および同第3, 509, 174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3, 971, 808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号、フルオレン系化合物の具体例は特願昭61-240989号等に記載されている。

【0027】このうち特に黒発色の2-アリアルアミノ-3-H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオランが有効である。具体例としてたとえば2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ベンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオランなどが挙げられる。

【0028】これらの発色剤に対する顕色剤としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられ、その具体例は例えば特開昭61-291183号に記載されてい

る。顕色剤の例としては、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリアル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、

【0029】3, 5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3-α-α-ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β-p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩(特に亜鉛、アルミニウムが好ましい)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、β-レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。このなかで発色性向上の目的にはビスフェノール類が好ましい。顕色剤は発色剤の50~800重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100~500重量%である。また上記の電子受容性化合物を2種以上併用してもよい。

【0030】本発明で使用するジアゾ化合物とは後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色相はジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により決定される。従って、良く知られているようにジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相をかえることができ、組み合わせ次第で略



任意の発色色相を得ることができる。

【0031】本発明における光分解性ジアジ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、具体的には芳香族ジアゾニウム塩、ジアソスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物を指す。ジアゾニウム塩は一般式  $A r N_2^+ \cdot X^-$  で示される化合物である。(式中、 $A r$  は置換されたあるいは無置換の芳香族部分を表し、 $N_2^+$  はジアゾニウム基を、 $X^-$  は酸アニオンを表す。ジアソスルフォネート化合物は多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られる。ジアゾアミノ化合物はジアジ基をジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせて得られる。これらのジアゾ化合物の詳細は例えば特開平2-136286号等に記載されている。

【0032】本発明に用いられるジアゾ化合物とカップリングして反応させるカップリング成分は、例えば2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとして特開昭62-146678号に記載されているものを挙げることができる。

【0033】本発明においてジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いる場合、カップリング反応を促進するため塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質としては水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は例えば特開昭61-291183号等に記載されている。塩基性物質は2種以上併用してもよい。

【0034】本発明において使用する発色剤または顕色剤は、感熱記録層中に公知の方法により固体分散して使用することもできるが、感熱記録層の透明性向上の観点、常温で発色剤と顕色剤の接触を防止するといった生保存性の観点(カブリ防止)、および所望の熱エネルギーで発色させるといったような発色感度の制御の観点からカプセル化して用いることが好ましい。

【0035】本発明で使用するマイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法のいずれの方法も採用することができるが、特に、電子供与性無色染料、ジアゾニウム塩等を含有した芯物質を、水溶性化合物を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

【0036】高分子を形成するリアクタントは、油滴の

内部および/又は油滴の外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくは、ポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0037】例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むプレポリマー、ピペラジンもしくはその誘導体またはポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0038】また、例えばポリウレアとポリアミドからなる複合壁もしくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライドもしくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後、加温することにより調整することができる。これらのポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0039】また、本発明で使用するマイクロカプセルは、発色するエネルギーをコントロールするため、必要に応じてガラス転移温度の異なるカプセル壁を有するマイクロカプセルを2種以上混合して用いることができる。

【0040】本発明では、マイクロカプセル壁をより低温で物質透過性にするため、マイクロカプセル壁として用いるポリマーに適合した可塑剤の中から、好ましくは融点が50℃以上、好ましくは120℃以下で常温では固体であるものを選択して用いることができる。例えば、壁材が、ポリウレア、ポリウレタンからなる場合は、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。記録材料の保存性を良好なものとする観点からは、発色剤をマイクロカプセル化すると共に、顕色剤を乳化分散物とすることが好ましい。

【0041】本発明においては、前記顕色剤を固体分散物として使用することもできるが、感熱記録層の透明性を向上させ感熱記録材料の光透過性を良好にする観点から、前記顕色剤を水に難溶性または不溶性の有機溶剤に

溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有する水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用することが特に好ましい。

【0042】乳化分散に使用される有機溶剤としては、高沸点オイルの中から適宜選択することができる。なかでも好ましいオイルとしては、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルピフェニル、ジイソプロピルピフェニル、ジイソブチルピフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トリルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えばターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも特にエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

【0043】エステル類としては、磷酸エステル類（例えば、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ブチル、磷酸オクチル、磷酸クレジルフェニル）、フタル酸エステル（フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル）、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル（安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル）、アビエチン酸エステル（アビエチン酸エチル、アビエチン酸ペンチル）、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル（シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル）、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル）、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル（ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル）、セバシン酸エステル（セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル）、エオレングリコールエステル類（ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル、）トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ほう酸エステル（ほう酸トリブチル、ほう酸トリペンチル）等が挙げられる。このなかでも特に磷酸トリクレジルを単独または混合してもちいた場合には、乳化物の安定性が最も良好であり好ましい。上記のオイル同士または他のオイルとの併用も可能である。

【0044】本発明においては、上記の有機溶剤に、更

に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、およびメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げるができる。

【0045】これらの成分を含有する油相を混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子、のなかから適宜選択することができるが、特にポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が好ましい。

【0046】また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤のなかから、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0047】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合、分散せしめ容易に得ることができる。

【0048】また、油相の水相に対する比の値（油相重量/水相重量）は0.02~0.6が好ましく、特に0.1~0.4であることが好ましい。0.02以下では、水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の値の粘度が高くなり、取扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0049】上記のように調整した感熱層液を支持体上に塗布するに際しては、公知の水系または有機溶剤系の塗液を用いる塗布手段が用いられる。この場合、感熱層液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するために、本発明においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等をマイクロカプセルとともに併用することができる。

【0050】また、感熱記録層には、必要に応じて、顔料、ワックス、硬膜剤等を添加してもよい。感熱記録層は発色剤及び顔料の全量が0.1~10g/m<sup>2</sup>になるように塗布されることが及び該層の厚みが1~20μmになるように塗布されることが望ましい。

【0051】本発明においては、目的とする感熱記録材料を得るために、記録感度の異なる感熱記録層を2層以

上重層に塗設することができる。

【0052】本発明においては、支持体から感熱記録層や光反射防止層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセルなどを含有する感熱層や光反射防止層を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、膜厚としては0.1～0.5μmとすることが望ましい。

【0053】下塗り層上に感熱記録層や光反射防止層を塗布する時に、感熱記録層や光反射防止層塗液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、グルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びほう酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが望ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の重量に応じて0.20重量%～3.0重量%の範囲で、希望する硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

【0054】また、本発明においては、記録材料のブロッキング防止、耐可塑性改良、塗膜強度の向上、湿度変化による感度変化の防止等を目的に、中間層に無機質の層状化合物が含有される。

【0055】本発明で使用する無機質の層状化合物としては、一般式 $A(B, C)_{2.5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、B及びCはFeII, FeIII, Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSi又はAlである。〕で表される雲母群、一般式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0056】上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0057】本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。

【0058】本発明で使用する無機質の層状化合物のアスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。尚、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比である。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【0059】本発明で使用する無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20μm、好ましくは0.5～10μm、特に好ましくは1～5μmである。また、該粒子の平均の厚さは、0.1μm以下、好ましくは、0.05μm以下、特に好ましくは、0.01μm以下である。

【0060】このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を中間層に含有させると、塗膜強度が向上し、サーマルヘッドによる荷重跡が形成されることがなく、また、記録材料のブロッキングが解消され、記録材料表面のベタツキがなくなると共に、湿度の変化による画像の濃度差が極めて少なく感度が安定する。

【0061】無機質の層状化合物の中間層に含有される量は、中間層に使用されるバインダーの量に対し、重量比で5/1～1/100であることが好ましい。無機質の層状化合物の量が重量比較例で1/100未満であると、無機質の層状化合物を添加する効果がなく、5/1を越えると、塗膜にひび割れが生じる虞れがある。各種の無機質の層状化合物を使用した場合でも、これらの無機質の層状化合物の合計の量が上記の重量比であることが好ましい。

【0062】さらに、感熱記録層表面での光散乱による見かけの透明性が低下すること等を防止するため、感熱層の上に保護層を公知の方法により設けることが好ましい。保護層についての詳細は、例えば「紙パルプ技術タイムス」（1985年9月号）2～4ページおよび特開昭63-318546号等に記載されている。

【0063】保護層の透明性を良好なものとする上から、特に完全鹼化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。保護層には公知の硬膜剤、ワックス類、顔料等が含有されてよい。本発明においては、従来から使用されている上記の保護層とともに、又はそれらの保護層に代えてシリコーン樹脂を主成分とする保護層を設けることもできる。これによって、感熱記録層の透明性を損なうことなく、耐水性が良好となる。感熱記録層、保護層、光反射防止層、下塗り層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布される。

【0064】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下実施例のみに限定されるものではない。文中で使用する濃度は、全て重量%である。

【0065】（実施例-1）

マイクロカプセル液Aの調整

発色剤として2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ブチル-アミノフルオラン1.9gと山本化成（株）製発色剤GN-2 0.25gと山本化成（株）製発色剤GN-169 0.36gと1-メチル-3-

メトキシ-6-ジエチルアミノフルオラン0.59 g、チバガイギー(株)製バーガスクリプトRED 1-6B 0.2 g、チバガイギー(株)製チヌビンP 0.08 g、カプセル壁材としてトリメチルプロパンのキシリレンジイソシアネート付加物(イソシアネート含有率11.6%、タケネートD-110N 武田薬品工業(株)製商品名)0.4 gとビスフェノールAとキシリレンジイソシアネートの1対2モル付加物1.1 gとスミジュールN3200(住友化学(株)製カプセル壁材の商品名)1.0 gをブタノール0.08 gと酢酸エチル3.6 gとの混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール(PVA217C クラレ(株)製)水溶液7.5 gとイオン交換水2.6 gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて10000rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に4%テトラエチレンペンタミン水溶液1.55 gを添加した後、40℃で3時間カプセル化反応を行なって平均粒径0.7μmのカプセル液を調整した。なお、平均粒径は全て株式会社堀場製作所製レーザー回折粒度分布測定装置を用いて測定した50%体積平均粒径の値を使用した。

#### 【0066】マイクロカプセル液Bの調整

発色剤として2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ブチル-アミノフルオラン1.3 gと山本化成(株)製発色剤GN-2 0.17 gと山本化成(株)

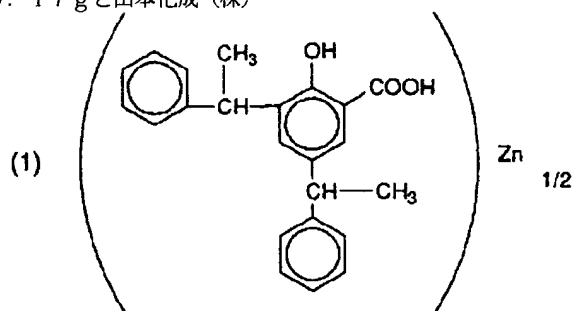
製発色剤GN-169 0.25 gと1-メチル-3-メトキシ-6-ジエチルアミノフルオラン0.40 g、チバガイギー(株)製バーガスクリプトRED 1-6B 0.14 g、チバガイギー(株)製チヌビンP 0.05 g、カプセル壁材としてトリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加物(イソシアネート含有率12.5%、タケネートD-110NH 武田薬品工業(株)製商品名)4.00 g、ブタノール0.05 g、酢酸エチル3.6 gとの混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール(PVA217C クラレ(株)製)水溶液7.5 gとイオン交換水2.6 gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて10000rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に4%テトラエチレンペンタミン水溶液1.55 gを添加した後、40℃で3時間カプセル化反応を行なって平均粒径0.7μmのカプセル液を調整した。なお、平均粒径は全て株式会社堀場製作所製レーザー回折粒度分布測定装置を用いて測定した50%体積平均粒径の値を使用した。

#### 【0067】顕色剤乳化物の分散液Aの調整

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ブチル0.34 g、下記構造式(1)で示される顕色剤0.83 g

#### 【0068】

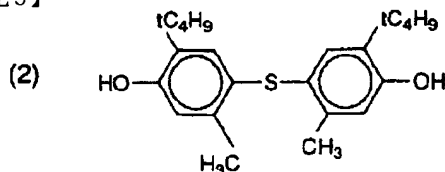
#### 【化4】



と、下記構造式(2)で示される顕色剤0.83 g

#### 【0069】

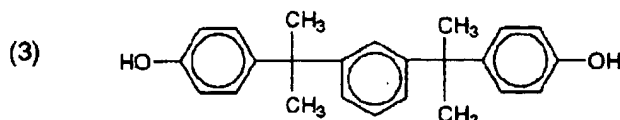
#### 【化5】



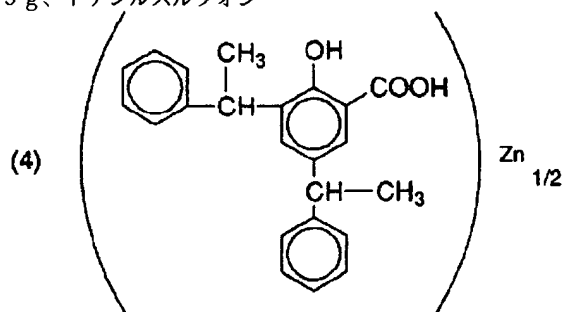
と、下記構造式(3)で示される顕色剤0.58 g

#### 【0070】

#### 【化6】

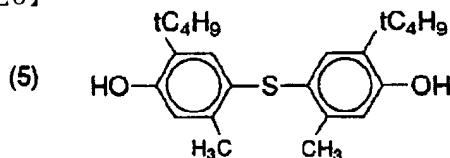


と、スミライザーMDP-S（住友化学（株）製商品名）0.39g、チヌピン328（チバガイギー（株）社製商品名）0.35gをトリクレジルホスフェート0.08gとマレイン酸ジエチル0.04gと酢酸エチル1.5gの混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA217C）水溶液4.1gとイオン交換水8.2g、およびp-ノニルベンゼンブチルエーテルスルホン酸ソーダ2%水溶液0.9g、ドデシルスルホン



と、下記構造式（5）で示される顔色剤0.93g  
【0073】

【化8】



【0074】と、スミライザーMDP-S（住友化学（株）製商品名）0.37gと、スミライザーBBM-S（住友化学（株）製商品名）0.37gと、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン0.37gと、チヌピン328（チバガイギー（株）社製商品名）0.35gとをトリクレジルホスフェート0.08gとマレイン酸ジエチル0.04gと酢酸エチル1.5gの混合溶媒に添加して溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA217C）水溶液4.1gとイオン交換水8.2g、およびp-ノニルベンゼンブチルエーテルスルホン酸ソーダ2%水溶液0.9g、ドデシルスルホン酸ソーダ2%水溶液0.9gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて10000rpmで平均粒径0.5μmになるように乳化を行った。

【0075】保護層液の調整

（1）顔料分散液の調整

水99.0gにカオリン（水沢化学（株）製カオグロス）24.8gを加え3時間攪拌した。この分散液99.3gに花王株式会社製の40%分散剤（ポイズ532A）4.6g、10%ポリビニルアルコール水溶液

酸ソーダ2%水溶液0.9gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて10000rpmで平均粒径0.5μmになるように乳化を行った。

【0071】顔色剤乳化物分散液Bの調整

下記構造式（4）で示される顔色剤0.93g

【0072】

【化7】

（クラレPVA105）10g、30重量%ステアリン酸亜鉛分散液（中京油脂株式会社Z-7-30）10.4g、10%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液0.6g、水6.8gを加え、ボールミルで分散して平均粒径0.8μmとした。

【0076】（2）保護層液-1の調整

水51.3g、6重量%ポリビニルアルコール水溶液（クラレ株式会社PVA124C）407.7g、20.5重量%ステアリン酸亜鉛分散物（中京油脂F155）0.42g、1.14%ほう酸水溶液21.4gに上記カオリン分散物28.2gを加え、更に30重量%ワックス分散液（融点68℃のパラフィンワックス、平均粒径0.25μm）3.11g、4%フッ素ポリマー水分散液（ダイキン工業ME413）4.5g、10%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液10.5gと、下記構造式（6）で示される化合物

【0077】

（6） $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2COOK$ の2重量%を水溶液16.7gを混合して保護層液-1を得た。

【0078】（3）保護層液-2の調整

8重量%ポリビニルアルコール（KL-318 クラレ（株）社製）水溶液100gに20%コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーラックスC）10g、シリコンオイルエマルジョン（SH490 東レシリコン（株）製）40gを加え保護層液-2を調整した。

【0079】中間層液の調整

（1）雲母分散液の調整

水184gに合成雲母（ソマシフME-100：コープケミカル（株）社製の商品名）16gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザ散乱法）3μmにな

る迄分散し、雲母分散液を得た。

【0080】(2) 中間層液-1の調整

調整済の雲母分散液6gに水100gを加え、ポリビニルアルコール(PVA-124 クラレ(株)製)8重量%水溶液12gを加えよく攪拌した後、2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ2重量%液を10g加え、中間層液-1を得た。

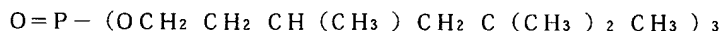
【0081】(3) 中間層液-2の調整

中間層液-1のポリビニルアルコール(PVA-124 クラレ(株)製)の代わりにゼラチン8重量%水溶液に変えた以外は中間層液-1と全く同様の方法で中間層液-2を得た。

【0082】紫外線フィルター層用カプセルの調整

チヌビンPS(チバガイギー(株)製商品名)1.58gと、チヌビン328(チバガイギー(株)製商品名)gと、

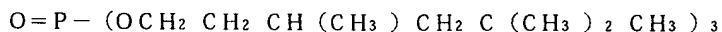
(8)



【0085】とを酢酸エチル8.18gに添加して70℃に加熱、溶解した後35℃に冷却した。これにカプセル壁剤としてタケネートD110N(武田薬品工業株式会社製のカプセル壁剤の商品名)0.9gとバーノックD750(大日本インキ社製のカプセル壁材の商品名)0.3gを加え、35℃で40分間保温した。得られた溶液を15重量%のポリビニルアルコール水溶液(クラレ株式会社製PVA205)116.3gと10重量%のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩の水溶液8.0gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて15000rpmで15分間乳化を行ない、50%体積平均粒径0.25μmの乳化物を得た。得られた乳化液に更に58gの水及びテトラエチレンペンタミン0.15gを添加した後、40℃で3時間カプセル化反応を行なって平均粒径0.25μmのカプセル液を調整した。

【0086】紫外線フィルター層用塗液の調整

水42.31g、9.54重量%シラノール変性ポリビニルアルコール(10)



の2重量%水溶液1.66g、20%コロイダルシリカ(日産化学スノーテックスO)16.67gを混合してバックコート層用塗液を調整した。

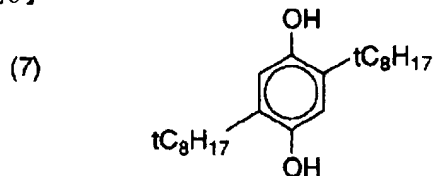
【0090】透明支持体の作成

厚さ175μmの、JIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標上の、x=0.2850、y=0.2995に着色された青色のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム的一方の面に、SBRラテックスを乾燥塗布量が0.32g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。この上に5重量%ゼラチン水溶液(新田ゼラチン#810)20gと粒径2.2μmのポリメチルメタクリルアミド粒子0.048gと3重量%1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン水溶液0.12gと2重量%スル

6.28gと、チヌビン343(チバガイギー(株)製商品名)5.22gと、下記構造式(7)で示される化合物1.44g

【0083】

【化9】



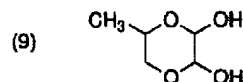
と、下記構造式(8)で示される化合物7.28g

【0084】

ニルアルコール(クラレ株式会社製R2105)水溶液42.0gに上記の紫外線フィルター層用カプセル液(固形分濃度24.15%)13.36gを加え、更に下記構造式(9)で示される化合物

【0087】

【化10】



の50量%水溶液16.87gと20%コロイダルシリカ(日産化学(株)製、スノーテックスO)65.3gを混合して紫外線フィルター層用塗液を調整した。

【0088】バック層液の調整

水47.82gに平均粒径5μmのライスマスターチ(松谷化学社製)0.105gを加え十分に分散した後、2重量%スルフォコハク酸ジ(2-エチル)ヘキシル水溶液2.5g、及び下記構造式(10)で示される化合物

【0089】

フココハク酸ジ(2-エチル)ヘキシル水溶液1.01gを混合した塗液を、乾燥塗布量が0.09g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。引続き、他方の面にも同様に塗布を行なった。

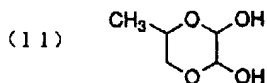
【0091】感熱記録材料-1の作成

前記両面下塗りを施した支持体上的一方の面に、前記紫外線フィルター層用塗液を乾燥固形分で1.8g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥した。引続き紫外線フィルター層上に前記バックコート層用塗液を乾燥固形分で2.2g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥した。次に紫外線フィルター層及びバックコート層を設けたのと反対側の面に、前記マイクロカプセル液A(固形分濃度20.9%)16.3gと前記マイクロカプセル液B(固形分濃度3

0.7%) 25.2gと前記顔色剤乳化物分散液B(固形分濃度21.0%) 114.4gと下記構造式(11)で示される化合物

【0092】

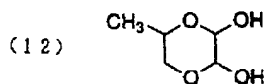
【化11】



【0093】の50重量%水溶液1.8gと15重量%ポリビニルアルコール(クラレ株式会社製PVA205C)水溶液240gとスノーテックスO(日産化学(株)製コロイダルシリカ)24gを混合した塗液を、乾燥重量が8.96g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥した。引き続きこの塗布物の上に、前記カプセル液A(固形分濃度20.9%) 8.8g及び下記構造式(12)で示される化合物

【0094】

【化12】



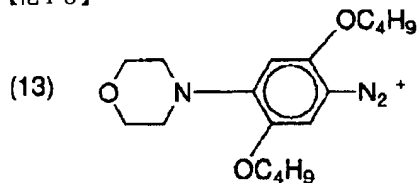
【0095】の50重量%水溶液0.3gを予め混合した塗液8.92gと、前記顔色剤乳化物分散液(A)(固形分濃度21.3%) 28.2gに40重量%グリオキザール水溶液0.18g及び水0.18gを予め混合した塗液18.6g及びスノーテックスO(日産化学(株)製コロイダルシリカ)1.8gを混合し速やかに乾燥重量が5.97g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥した。さらにこの塗布物の上に前記中間層-1を乾燥重量が0.5g/m<sup>2</sup>になるように乾燥した。引き続きこの塗布物の上に、前記保護層塗液を乾燥重量が2.5g/m<sup>2</sup>になるように乾燥し、本発明にかかわる感熱記録材料を得た。

【0096】(実施例-2)

マイクロカプセル液Cの調整

下記構造式(13)で示されるジアゾニウム化合物5g

【化13】



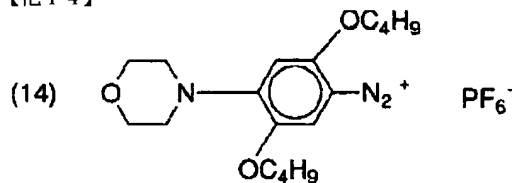
【0097】にメチレンクロライド15g、トリクレジルフオッフエート5g、トリメチロールプロパントリメタクリレート15gおよびm-キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン3:1付加物の75重量%酢酸エチル溶液(武田薬品株式会社:タケネートD110N)20gを加え、均一に混合して油相溶液を作製した。

【0098】得られた油相溶液を7重量%のポリビニルアルコール(クラレ株式会社:PVA217E)水溶液60gの水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて8000rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に50gの水を添加した後、40℃で3時間カプセル化反応を行なって平均粒径1.5μmのカプセル液を調整した。反応終了後に得られた液にイオン交換樹脂(オルガノ株式会社:MB-3)10mlを添加し30分攪拌した後、ろ過してマイクロカプセル液Cを得た。

【0099】マイクロカプセル液Dの調整

下記構造式(14)で示されるジアゾニウム化合物5g

【化14】

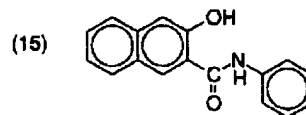


20 にメチレンクロライド15g、トリクレジルフオッフエート5g、トリメチロールプロパントリメタクリレート15gおよびトルイレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン3:1付加物の75重量%酢酸エチル溶液(大日本インキ株式会社:バーノックD750)20gを加え、均一に混合して油相溶液を作製した。

【0100】得られた油相溶液を7重量%のポリビニルアルコール(クラレ株式会社:PVA217E)水溶液60gの水相に混合した後、エースホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて8000rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に50gの水を添加した後、40℃で3時間カプセル化反応を行なって平均粒径1.5μmのカプセル液を調整した。反応終了後に得られた液にイオン交換樹脂(オルガノ株式会社:MB-3)10mlを添加し30分攪拌した後、ろ過してマイクロカプセル液Dを得た。下記構造式(15)で示されるカプラー化合物4.3g

【0101】

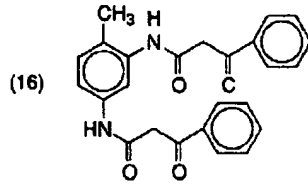
【化15】



と、下記構造式(16)で示されるカプラー化合物0.7g

【0102】

【化16】



【0103】と1, 2, 3-トリフェニルグアニジン5 gとトリクレシルフォスフェート0. 8 gとマレイン酸ジエチル0. 2 gを酢酸エチル25 gに溶解した。得られた溶液を8重量%のポリビニルアルコール水溶液40 gと水15 g、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0. 5 gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製）を用いて10000rpmで平均粒径0. 5  $\mu$ mになるように乳化を行った。

#### 【0104】感熱記録材料の作成

前記ジアゾニウム化合物を含有するマイクロカプセル液C2. 5 g、マイクロカプセル液D2. 5 gと、カプラー乳化物10 gを攪拌、混合し、混合した液を実施例1で用いた、ポリエチレンテレフタレート（PET）支持体上に固形分で15 g/m<sup>2</sup> になるように塗布、乾燥して感熱記録層を形成した。さらに、得られた感熱記録層上に乾燥重量が0. 5 g/m<sup>2</sup> になるように攪拌した後、保護層液を乾燥重量が0. 3 g/m<sup>2</sup> になるように、塗布、乾燥して透明な感熱記録材料を作製した。その後感熱記録材料の感熱層を設けた面と反対側の面に実施例1で用いたバック層液Aを固形分で1. 0 g/m<sup>2</sup> となるように塗布、乾燥して光反射防止層を設け、本発

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
評価 1	画像に変化無かった。	画像に変化無かった。	地肌部にカブリが生じ、濃度が増加した。表面にベトツキがみられた。	地肌部にカブリが生じ、濃度が増加した。表面にベトツキがみられた。	画像濃度に変化はなかったが、表面にベトツキがみられた。
評価 2	画像に変化無く、表面のベトツキも無かった。	画像に変化無く、表面のベトツキも無かった。	画像の転写が発生し、ベトツキがあった。	画像に変化は無いが、表面のベトツキがあった。	画像に変化は無いが、表面のベトツキがあった。
評価 3	荷重跡は見られなかった。	荷重跡は見られなかった。	荷重跡がついた。	荷重跡がついた。	荷重跡がついた。
評価 4	濃度差は0. 02であった。	濃度差は0. 01であった。	濃度差は0. 10であった。	濃度差は0. 11であった。	濃度差は0. 09であった。

【0109】表1から、実施例1及び実施例2は高温高湿下においても画像の転写がなく、画像の変化がなく、しかも表面のベトツキもないが、中間層を有しない比較

明にかかる透明な感熱記録材料を作成した。

【0105】（比較例1）中間層を設けない以外は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。

（比較例2）中間層-1液の中に雲母分散液を加えない以外は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。

（比較例3）中間層-2液の中に雲母分散液を加えない以外は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。

【0106】こうして得られた感熱記録材料を用いてサーマルプリンター（富士写真フイルム株式会社FTI-1000）を使用して、画像を記録した。得られた画像はいずれもムラの無い鮮鋭な画像であった。

#### 【0107】＜評価＞

（1）得られた画像の記録面と塩ビラップ（信越ポリラップ350 信越ポリマー（株）製）をコンタクトさせ50℃、80%RHで1週間保存後画像の変化を調べた。

（2）得られた画像の記録面同士を重ね合せ1 kg/cm<sup>2</sup> の荷重を加え40℃、90%RHで1週間保存後画像の変化を調べた。

（3）得られた画像の記録面より200 kg/cm<sup>2</sup> の荷重を1分間加え跡のつき具合を調べた。

（4）得られた感熱記録材料をサーマルプリンター（富士写真フイルム（株）社製FTI-1000）を使用して25℃、20%RH、及び、25℃、70%RHで記録し70 mJ/mm<sup>2</sup> での両条件の透過濃度差を調べた。

【0108】結果を表1に示す。

【表1】

例1は、地肌部にカブリが生じ、画像が転写し、表面のベタツキも生じている。また、中間層に無機質の層状としての雲母が添加されていない比較例2及び比較例3



では、表面のベタツキが生じ、比較例 2 では、地肌部にカブリが生じている。また、実施例 1 及び実施例 2 は塗膜強度が高く、荷重跡がみられないが、比較例 1 ～ 3 はいずれも荷重跡がみられる。さらに比較例 1 ～ 比較例 3 は、実施例 1 及び実施例 2 に比べて透過濃度差が約 10 倍程度と大きくなっている。

**【0110】**

**【発明の効果】** 以上のように、本発明によれば、湿度の変化等に対しても、感度の変化が極めて少なく安定した画像を維持できると共に、記録材料表面にサーマルヘッドによる荷重跡や傷が生じにくい効果を発揮することができる。